

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018307 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B65D 1/02, B29C 49/18
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010432
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 19 日 (19.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-239790 2002 年 8 月 20 日 (20.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋製
罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) [JP/JP];
〒100-8522 東京都千代田区 内幸町 1 丁目 3 番 1 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 廣田 宗久 (HI-
ROTA, Norihisa) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県 横浜市
保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合

研究所内 Kanagawa (JP). 柴田 誠士 (SHIBATA, Satoshi)
[JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県 横浜市 保土ヶ谷区岡沢
町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kaha-
gawa (JP).

(74) 代理人: 芳村 武彦 (YOSHIMURA, Takehiko); 〒104-
0032 東京都中央区 八丁堀 3 丁目 1 2 番 5 号 九管ビ
ル 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BR,
BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RO, RU, SC, SD,
SG, SL, SY, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

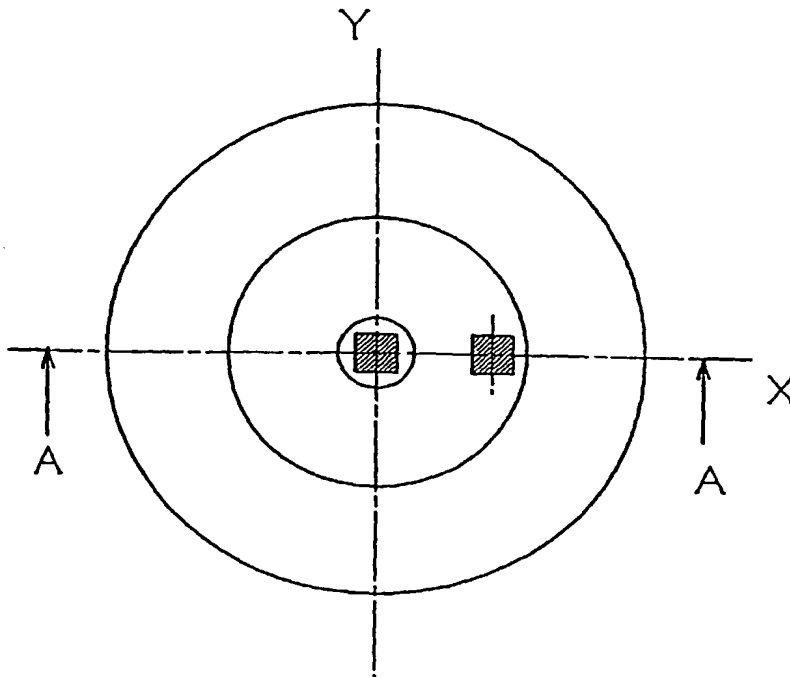
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: BIAXIAL ORIENTED POLYESTER CONTAINER AND METHOD OF MANUFACTURING THE CONTAINER

(54) 発明の名称: 二軸延伸ポリエステル容器及びその製造方法



(57) Abstract: A biaxial oriented polyester container with a uniformly and sufficiently drawn and thin-walled bottom part having excellent drop strength, improved ESC resistance, and reduced weight and a method of manufacturing the container, the container characterized in that when an X-ray diffraction is performed at and near the bottom center part of the biaxial oriented polyester container formed by a double stage biaxial oriented blow molding method, all oriented parameters (BO) having peaks showing molecular orientations near the diffraction angles of $2\theta = 15$ to 30° and expressed by the following expression (1) are $0.5 \leq BO \leq 2$ at and near the bottom center part. Oriented parameter (BO) = $I_x/I_y \dots (1)$ (Where I_x indicates a diffraction strength near the diffraction angle of $2\theta = 15$ to 30° when an X-ray diffraction measurement is performed in X-direction, and I_y indicates a diffraction strength near the diffraction

angle of $2\theta = 15$ to 30° when the X-ray diffraction measurement is performed in a direction orthogonal to I_x .)

[続葉有]

500,192

WO 2004/018307 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、容器の底部が均一に十分に延伸、且つ薄肉化され、落下強度等に優れ、ESC耐性が改善され、しかも軽量化可能な二軸延伸ポリエステル容器及びその製造方法を提供する。本発明の二軸延伸ポリエステル容器は、二段延伸ブロー成形法による二軸延伸ポリエステル容器において、底部中心部及び底部中心部近傍のX線回折を行った時に、回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近に分子配向を示すピークを有し、且つ、次式(1)で表される配向パラメーター(BO)が、底部中心部及び底部中心部近傍において、いずれも $0.5 \leq BO \leq 2$ であることを特徴とする。

$$\text{配向パラメーター (BO)} = I_x / I_y \cdots (1)$$

(ここで、 I_x はX方向のX線回折測定を行った時の回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近での回折強度を表し、 I_y は I_x と直交する方向のX線回折測定を行った時の回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近での回折強度を表す)

明 細 書

二軸延伸ポリエステル容器及びその製造方法

技術分野

本発明は、底部が均一に十分に延伸、且つ薄肉化され、落下強度等に優れた二軸延伸ポリエステル容器及びその製造方法に関する。

背景技術

ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル樹脂から成るプリフォームを二軸延伸ブロー成形して広口瓶状とした、或いはボトル状とした二軸延伸ポリエステル容器は、透明性、耐衝撃性、ガスバリアー性に優れ、耐熱、耐熱圧、耐圧用途における各種の食品、調味料、飲料等に広く採用されている。

このような二軸延伸ポリエステル容器は、例えば、耐熱用途においては、口部を結晶化処理したプリフォームをガラス転移点（ T_g ）以上の温度に加熱後、二軸延伸ブロー金型によって二軸延伸ブロー成形し、次いで、上記二軸延伸ブロー成形時の残留応力を除去すると共に耐熱性を付与するため、結晶化温度以上（ $100 \sim 150^\circ\text{C}$ ）による胴部のヒートセット（熱固定）を行ってポリエステル容器とされる。

しかしながら、この一段の二軸延伸ブロー成形では、図11に示すように、プリフォーム10の底部をストレッチロッド14とプレスロッド15によって拘束した状態で二軸延伸ブロー成形を行ってポリエステル容器とするため、ポリエ

ステル容器の底部の十分な延伸が行われず、底部中心部、或いは底部中心部近傍に未延伸部分が存在することになる。

この結果、耐熱、或いは耐熱圧用途においては、底部のヒートセットを高温で行うと熱結晶化による白化を生じて商品価値が低下するため、底部のヒートセットは75～100℃程度で行われ、その用途の適用範囲が制限され、又、未延伸部分は厚肉のため軽量化の妨げにもなっていた。

一方、他の二軸延伸ブロー成形法として、図12に示すように、口部を結晶化処理したプリフォーム10をガラス転移点(T_g)以上の温度に加熱後、一次金型で一次延伸ブロー成形して最終成形品よりも大きい一次成形品20とし、上記一次成形品20を熱収縮させて二次成形品21とした後、上記二次成形品21を二次金型で二次延伸ブロー成形してポリエステル容器31とする二段延伸ブロー成形法が存在する。(例えば特開平9-216275号公報参照)

この方法によれば、ポリエステル容器の底部の高延伸化と薄肉化が可能となるが、一次金型による一次成形品の二軸延伸ブロー成形は、上述した一段の二軸延伸ブロー成形と同様、図11に示すように、プリフォーム10の底部をストレッチロッド14とプレスロッド15によって拘束した状態で二軸延伸成形を行って一次成形品とするため底部中心部、或いは底部中心部近傍の十分な延伸が行われず、二段延伸ブロー成形を行ってポリエステル容器としても、その底部中心、底部中心部近傍に未延伸部分が存在し、上述した問題と同様の問題が依然として残る。

また、プリフォーム10の底部を、ストレッチロッド14とプレスロッド15によって拘束した状態で二軸延伸成形を行ってポリエステル容器とすると、拘

東部周辺は高度に一軸延伸されるため、ポリエステル等のプラスチック容器ではその延伸方向に割れを生じ易く、落下強度やESC (Environmental Stress Cracking) (環境応力亀裂) 耐性の点で問題がある。そして、金型形状によってこの問題を解決するためには、金型の底部に対応する部分の底型を複雑な形状としなければならない、その金型設計に長時間を要すると共に、製作コストが高くなるといった問題も有る。

従って、本発明は上記した従来の問題点を解消して、底部が均一に十分に延伸、且つ薄肉化され、落下強度等に優れ、ESC耐性が改善され、しかも軽量化可能な二軸延伸ポリエステル容器及びその製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明によれば、二段延伸ブロー成形法による二軸延伸ポリエステル容器において、底部中心部及び底部中心部近傍のX線回折を行った時に、回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近に分子配向を示すピークを有し、且つ、次式(1)で表される配向パラメーター(BO)が、底部中心部及び底部中心部近傍において、いずれも $0.5 \leq BO \leq 2$ である二軸延伸ポリエステル容器が提供される。

$$\text{配向パラメーター (BO)} = I_x / I_y \cdots (1)$$

(ここで、 I_x はX方向のX線回折測定を行った時の回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近での回折強度を表し、 I_y は I_x と直交する方向のX線回折測定を行った時の回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近での回折強度を表す)

また、本発明によれば、ポリエステル樹脂から成るプリフォームを一次延伸

ブロー成形して最終成形品よりも大きい一次成形品とし、上記一次成形品を熱収縮させて二次成形品とした後、上記二次成形品を二次延伸ブロー成形して最終成形品とする二軸延伸ポリエステル容器の製造方法において、上記一次成形品の底部の延伸成形が行われる際に、上記プリフォームの底部の拘束を開放し一次延伸ブロー成形を行なう、上記特定の配向パラメーターを有する二軸延伸ポリエステル容器の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

第 1 図は X 線回折測定用サンプルの切り出し位置を説明する図である。

第 2 図は第 1 図の A-A 線における断面図である。

第 3 図は本発明の二軸延伸ポリエステル容器の 1 例を示す図である。

第 4 図は本発明の二軸延伸ポリエステル容器を製造するための二段延伸ブロー成形を説明する図である。

第 5 図は本発明の二軸延伸ポリエステル容器の製造における一次延伸ブロー成形を説明する図である。

第 6 図は本発明の二軸延伸ポリエステル容器の製造における他の例の一次延伸ブロー成形を説明する図である。

第 7 図は実施例 1 で得られた二軸延伸ポリエステル容器の X 線回折図である。

第 8 図は実施例 2 で得られた二軸延伸ポリエステル容器の X 線回折図である。

第 9 図は比較例 1 で得られた二軸延伸ポリエステル容器の X 線回折図であ

る。

第10図は比較例2で得られた二軸延伸ポリエステル容器のX線回折図である。

第11図は従来の一軸の二軸延伸ブロー成形を説明する図である。

第12図は二軸延伸ブロー成形を説明する図である。

発明を実施するための最良の形態

[二軸延伸ポリエステル容器]

本発明の二軸延伸ポリエステル容器は、底部中心部及び底部中心部近傍のX線回折を行った時に、回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近に分子配向を示すピークを有し、且つ、次式(1)で表される配向パラメーター(BO)が、底部中心部及び底部中心部近傍において、いずれも $0.5 \leq BO \leq 2$ であることが顕著な特徴である。

$$\text{配向パラメーター (BO)} = I_x / I_y \cdots (1)$$

(ここで、 I_x はX方向のX線回折測定を行った時の回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近での回折強度を表し、 I_y は I_x と直交する方向のX線回折測定を行った時の回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近での回折強度を表す)

即ち、この点について説明すると、第1図は本発明の二軸延伸ポリエステル容器の底面図で、底部からX線回折測定用のサンプルを切り出す位置を示す模式図であり、第2図は第1図のA-A線における断面図である。

本発明において、二軸延伸ポリエステル容器の底部中心部の配向パラメーター(BO)を測定するには、第1図に示すように、二軸延伸ポリエステル容器の

底部中心（第1図のX軸及びY軸の交点）から、サンプル片（例えば、一辺が約5 mmの正方形サンプル片）を切り出し、このサンプル片のX軸方向における延伸配向状態を確認するため、X線回折測定器により回折角 2θ を測定する。

次いで、同サンプル片を 90° 回転させ、Y軸方向における延伸配向状態を確認するため、同様に回折角 2θ の測定を行う。

また、本発明において、二軸延伸ポリエステル容器の底部中心部近傍の配向パラメーター（BO）を測定するには、上記底部中心部を除いた底部中心から第1図のX軸方向に、容器底部の半径の $1/2$ 未満以内離れた任意の位置をサンプル片の中心として、サンプル片（例えば、一辺が約5 mmの正方形サンプル片）を切り出して、底部中心部と同様にして回折角 2θ を測定する。

容器がポリエステル樹脂層と他の層からなる多層容器である場合には、多層容器底部から切り出したサンプル片からポリエステル樹脂層をはがして測定用のサンプルとして使用する。

尚、ここで回折角 2θ とは、サンプル片にX線を入射させ、材料中の結晶面よりX線の回折現象が生じた時の入射光に対する反射光の角度である。

そして、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂は、延伸成形を行うと分子鎖が配向結晶化により規則的に整列された構造を呈し、分子の結晶面はある方向性を持ち、回折角 $2\theta = 16^\circ$ 、 22° 、 26° 付近、即ち、大凡 $15^\circ \sim 30^\circ$ 付近にそれぞれピークを有することが一般的に知られているが、このピーク強度は、測定方向の配向度を示すもので、配向の方向性、延伸比を示すものではない。

本発明者等は、上記配向の方向性及び延伸比が、底部の均一な延伸、薄肉化、

落下強度、ESC耐性における重要な要因であることに着目し、X軸方向とこのX軸方向と直交するY軸方向のX線回折測定を行った時の回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近でのそれぞれの配向ピーク強度を I_x 、 I_y としたときに、次式(1)で表される配向パラメーター(BO)が配向の方向性及び延伸比を表す指標となることを見出した。

$$\text{配向パラメーター (BO)} = I_x / I_y \quad (1)$$

この配向パラメーター(BO)は、配向の方向性を示す無次元数であり、 $BO = 1$ であればX軸方向及びY軸方向へ等しく均等に二軸延伸されていることを示し、 $BO < 1$ であればX軸方向への延伸が大で、 $BO > 1$ であればY軸方向への延伸が大であることを示す。

本発明の二軸延伸ポリエステル容器の底部においては、その中心部及び底部中心部近傍の上記配向パラメーター(BO)を $0.5 \leq BO \leq 2$ とすることにより、即ち、底部がX軸方向及びY軸方向においてほぼ等しく均一に二軸延伸されているポリエステル容器とすることより、底部の延伸を均一とし、薄肉化、落下強度及びESC耐性の向上を図るものである。

上記配向パラメーター(BO)が0.5未満であれば、円周方向への分子配向が高まり、一方、(BO)が2を越えると半径方向への分子配向が高まる。このような一軸配向が高まる程、配向の高い方向への割れ等が生じ易くなるため、落下強度やESC耐性が劣る結果となる。

そして、従来の成形法によれば、上述したようにプリフォーム1の底部をストレッチロッドとプレスロッドによって拘束した状態で二軸延伸成形を行うため、底部中心部及び底部中心部近傍が、本発明に規定する配向パラメーター(BO)

○) を有する二軸延伸ポリエステル容器とすることはできない。

本発明の二軸延伸ポリエステル容器は、底部がほぼ等しく均一に二軸延伸されているため、熱結晶化による白化の点から、従来困難であった耐熱性を付与する底部の高温でのヒートセット（熱固定）が可能となり、特に、高温の耐熱用途に有効である。

[二軸延伸ポリエステルの製造方法]

次に、本発明の二軸延伸ポリエステル容器を好適に製造する製造方法について図面を参照して説明する。

第3図は、本発明の二軸延伸ポリエステル容器の一例を示す図で、その容器形状を広口瓶状とし、耐熱用途としたものである。この二軸延伸ポリエステル容器1は、口部2、肩部3、胴部4、胴部4に設けられた減圧吸収パネル部5、柱部6及び底部7から構成されている。

第4図は、上記二軸延伸ポリエステル容器1を、二段延伸ブロー成形によって製造する工程を説明する図で、ポリエステル樹脂から成る広口のプリフォーム10をガラス転移点（ T_g ）以上の温度、例えば95～115℃に加熱し、型温が室温～70℃の一次金型で一次延伸ブロー成形を行って、最終の二軸延伸ポリエステル容器よりも大きい一次成形品11とする。（工程A）

尚、上記一次金型の型温は、必要に応じて高温、例えば140℃～融点以下の温度としても良い。

この一次成形品11を600～800℃の加熱オーブンで5～10秒加熱して、表面温度が170～190℃になるようにして熱収縮させて、二次成形品12とする。（工程B）

そして、最後に、上記二次成形品 12 を型温 150 ～ 180℃ の二次金型で二次延伸ブロー成形し、口部 2 を除く胴部 4 及び底部 7 を 1.5 ～ 5 秒ヒートセットし、最終成形品である広口瓶状の二軸延伸ポリエステル容器 1 とする。(工程 C)

第 5 図は、上述した二段延伸ブロー成形によって広口瓶状とした二軸延伸ポリエステル容器を製造する際の一次金型による一次延伸ブロー成形を示す図で、一次延伸ブロー成形において、先ず、一次金型 13 に供給されたプリフォーム 10 内にストレッチロッド 14 を挿入し、上記プリフォーム 10 の底部をストレッチロッド 14 及びプレスロッド 15 によって拘束する。(工程 A-1)

次いで、上記プリフォーム 10 の底部をストレッチロッド 14 及びプレスロッド 15 で拘束しながら延伸成形を行い(工程 A-2)、一次成形品 11 となる底部の延伸成形が行われる際に上記拘束を開放して、最終の二軸延伸ポリエステル容器 1 よりも大きい一次成形品 11 とする。(工程 A-3)

そして、この一次成形品 11 を、上述したように熱収縮、二次延伸ブロー成形して最終成形品である広口瓶状の二軸延伸ポリエステル容器 1 とする。

第 6 図は、本発明の二軸延伸ポリエステル容器をボトル形状とした場合の二段延伸ブロー成形における一次延伸ブロー成形を示す図であり、二段延伸ブロー成形は上述した広口瓶状の二軸延伸ポリエステル容器 1 と同様にして行なわれる。

すなわち、ポリエステル樹脂から成るプリフォーム 10 をガラス転移点 (T_g) 以上の温度、例えば 95 ～ 115℃ に加熱し、先ず、上記プリフォーム 1 内にストレッチロッド 14 を挿入すると共に、上記プリフォーム 1 の底部にストレ

ッチロッド 14 を接触させる。(工程 A-1)

次いで、上記プリフォームの底部をストレッチロッド 14 及びプレスロッド 15 によって拘束しながら延伸成形を行い(工程 A-2)、一次成形品となる底部の延伸成形が行われる際に上記拘束を解放し、最終の二軸延伸ポリエステル容器よりも大きい一次成形品 11 とする。(A-3)

そして、この一次成形品 11 を、上述したように熱収縮、二次延伸ブロー成形して最終成形品であるボトル形状の二軸延伸ポリエステル容器 1 とする。

尚、本発明の二軸延伸ポリエステル容器は、耐熱、耐熱圧、耐圧の何れの用途にも適用可能であるが、二軸延伸ポリエステルボトルを耐熱、或いは耐熱圧用途とする場合は、上記プリフォーム 1 の口部 2 を適宜加熱手段により結晶化する。

さらに、耐熱用途の場合は、二次延伸ブロー成形時の二次金型の温度を 90 ~ 150℃、高耐熱用途の場合は 150℃を越える温度で融点以下、耐熱圧用途の場合は室温 ~ 90℃とすることにより、それぞれ耐熱性、或いは耐熱圧性を付与することができる。

[ポリエステル樹脂]

本発明の二軸延伸ポリエステル容器を構成する樹脂としては、二軸延伸ブロー成形が可能なポリエステル樹脂であれば任意のものを使用することができ、エチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステル、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、或いはこれらのポリエステル類とポリカーボネートやアリレート樹脂等のブレンド物を使用することができる。

本発明の二軸延伸ポリエステル容器に用いるエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、エステル反復単位の大部分、一般に 70 モル%以上、特に

80モル%以上をエチレンテレフタレート単位で占めるものであり、ガラス転移点（ T_g ）が50乃至90℃、特に55乃至80℃で、融点（ T_m ）が200乃至275℃、特に220乃至270℃である熱可塑性ポリエステル樹脂が好適である。

このような熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ホモポリエチレンテレフタレートが好適であるが、エチレンテレフタレート単位以外のエステル単位の少量を含む共重合体ポリエステルも使用できる。

テレフタル酸以外の二塩基酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セパチン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；の1種又は2種以上の組合せが挙げられる。また、エチレングリコール以外のジオール成分としては、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加物等の1種又は2種以上が挙げられる。

また、エチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルに、ガラス転移点の比較的高い、例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、或いはポリアリレート等を5～25%程度ブレンドした複合材を用いることができ、それにより高温時の材料強度を高めることもできる。

さらに、ポリエチレンテレフタレートと上記ガラス転移点の比較的高い材料を積層化して用いることもできる。さらに、上記した熱可塑性ポリエステル樹脂には、必要に応じて、滑剤、改質剤、顔料、紫外線吸収剤等を配合しても良い。

本発明で使用するエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステル樹脂は、少なくともフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、用途に応じて射出グレード或いは押出しグレードのものが使用される。

その固有粘度（I. V）は、一般的に0.6乃至1.4 dL/g、特に0.63乃至1.3 dL/gの範囲にあるものが好ましい。

尚、本発明の二軸延伸ポリエステル容器は、酸化可能な有機成分をコバルト等の遷移金属触媒を使用して酸化させることにより酸素捕集を行っても良く、酸化可能な有機成分としては、ポリアミド、特にキシリレン基含有ポリアミドが挙げられる。

〔酸素バリアー多層構成〕

また、本発明の二軸延伸ポリエステル容器は、内外層を構成するポリエステル樹脂層の中間層に酸素バリアー層を設けた多層構成としても良い。上記酸素バリアー層を構成する熱可塑性樹脂としては、公知のものは全て使用することができ、例えばエチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド乃至その共重合体、バリアー性ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂或いはそれらの組合せが挙げられる。

特に好ましい酸素バリアー樹脂としては、エチレン含有量が20～60モル%、特に25～50モル%であるエチレンー酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が96モル%以上、特に99モル%以上となるようにケン化して得られるエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物が挙げられる。

他の好ましい酸素バリアー性樹脂としては、炭素数100個当たりのアミド基が5～50個、特に6～20個の範囲にあるポリアミド類、例えばナイロン6、

ナイロン 6, 6、ナイロン 6/6, 6 共重合体、メタキシレンアジパミド (MXD6)、ナイロン 6, 10、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 13 等が挙げられる。

[酸素吸収多層構成]

また、本発明の二軸延伸ポリエステル容器は、上記ガスバリアー層（中間層）に酸素吸収性を付加しても良く、上記ガスバリアー層の樹脂自体が酸素吸収性を有する多層構成としても良い。このような樹脂としては、例えば樹脂の酸化反応を利用したものが挙げられ、酸化性の有機材料、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリプロピレン、エチレン・酸化炭素重合体、ナイロンー 6、ナイロンー 12、メタキシリレンジアミン (MX) ナイロンのようなポリアミド類に、酸化触媒としてコバルト、ロジウム、銅等の遷移金属を含む有機酸塩類や、ベンゾフェン、アセトフェン、クロロケトン類のような光増感剤を加えたものが使用できる。これらの酸素吸収材料を使用した場合は、紫外線、電子線のような高エネルギー線を照射することによって、一層の効果を発現させることもできる。

また、上記ガスバリアー層の樹脂に酸化可能な有機成分を含有させて、ガスバリアー層の酸化劣化によるガスバリアー性の低下を生じることなく酸素吸収性を発現しても良い。このような酸化有機成分としては、ポリエーから誘導されるポリエー系重合体が好ましく、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、水酸基が導入されていることが好ましい。これらの官能基としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、不飽和カルボン酸の無水物等が挙げられ、遷移金属触媒としてはコバルトが好ましい。

また、上記ガスバリアー層を構成する樹脂に酸素吸収剤を配合してもよく、

このような酸素吸収剤としては還元性を有する金属粉、例えば、還元性鉄粉、還元性亜鉛、還元性錫粉、金属低位酸化物、還元性金属化合物の一種又は二種以上を組み合わせたものを主成分としたもの等が挙げられる。これらは必要に応じて、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、亜硫酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物、さらに活性炭、活性アルミナのような助剤とも組み合わせて使用することができる。或いは、多価フェノールを骨格内に有する高分子化合物、例えば、多価フェノール含有フェノール・アルデヒド樹脂等が挙げられる。これらの酸素吸収剤は、透明、或いは半透明を確保するため、一般に平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下、特に $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

上記ガスバリアー層樹脂、酸素吸収剤樹脂、酸素吸収材料には、充填剤、着色剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、耐電防止剤、金属石鹸やワックス等の滑剤、改質剤を配合できる。

さらに、上記多層構成とする際には、各樹脂層間に必要により接着剤、或いは接着剤層を介在させることもできる。

[プリフォームの製造]

上記樹脂を使用した二軸延伸ポリエステル容器用プリフォームの作製に当たっては、単層、多層いずれの場合も従来公知の射出成形機を用いてプリフォーム金型の形状に対応したプリフォームを製造する。

多層構成の場合は、共射出成形機を用いて、内外層をポリエステル樹脂とし、内外層の間に少なくとも一層の中間層、或いはそれ以上の中間層を形成し、射出用プリフォーム金型の形状に応じた多層プリフォームを製造する。

また、多段射出機により、まず、第一次金型でポリエステル樹脂から成る一

次プリフォームを射出成形し、次いで上記一次プリフォームを第二次金型に移してその表面に中間層を構成する樹脂を射出して二次プリフォームとし、さらに、上記二次プリフォームを第三次金型に移してその表面にポリエステル樹脂を射出して外層を形成して多層プリフォームを製造することもできる。

さらに、圧縮成形によってプリフォームを製造することもでき、この場合、熔融樹脂塊を実質上温度低下なしに雌型に供給すると共に雄型で圧縮成形する。

また、多層の場合は、内外層を構成する熔融樹脂塊中に中間層樹脂を設け、この熔融樹脂塊を実質上温度低下なしに雌型に供給すると共に雄型で圧縮成形する。

尚、この圧縮成形によるプリフォームは、その底部にゲート部を有しないため、底部中心部及び底部中心部近傍を均一に充分に延伸、薄肉化し、落下強度、ESC耐性を向上させる点で特に優位である。

このようにして得られたプリフォームの口頸部は、耐熱性、或いは耐熱圧性を付与する場合は、その口頸部をプリフォーム段階で、或いは二軸延伸ブロー成形後に熱処理により結晶化させる。

[実施例 1]

ポリエチレンテレフタレート樹脂から成る圧縮成形によるプリフォームの口部を適宜手段により結晶化（白化）させ、プリフォームをガラス転移点以上の 110℃に加熱した型温 25℃の一次金型に供給し（第 5 図：A-1 参照）、ストレッチロッドによりプリフォームの底部を拘束した状態で一次金型内の途中まで延伸を行った。（第 5 図：A-2 参照）

そして、一次成形品の底部の延伸成形が行われる際に上記拘束を開放し、プ

プリフォーム内に加圧エアーを吹き込み、一次金型で延伸倍率が縦 3.3 倍、横 3.0 倍、面積 9.6 倍の二軸延伸ブロー成形を行い、最終の二軸延伸ポリエステル容器よりも大きい口部径 48 mm、胴径 120 mm、高さ 120 mm の一次成形品とした。(第 4 図：A、第 5 図：A-3 参照)

次に、上記一次成形品を加熱オーブンで表面温度が 170～190℃となるように加熱収縮させて、口部径 48 mm、胴径 70 mm、高さ 95 mm の二次成形品とした。(第 4 図：B 参照)

次いで、この二次成形品を、型温が 180℃の二次金型で縦 1.1 倍、横 1.2 倍、面積 1.3 倍の二軸延伸ブロー成形を行い、口部を除く胴部及び底部を 3 秒間ヒートセットし、口部径 48 mm、胴径 74 mm、高さ 100 mm の広口瓶状の二軸延伸ポリエステル容器とした。

尚、二次金型からポリエステル容器を取り出す際に、上記容器内に 25℃のエアーを 1 秒間ブローするクーリングブローを行った。

この二軸延伸ポリエステル容器の底部中心部、及び底部中心からサンプル片の中心が 16 mm 離れた位置で、一辺が 5 mm の正方形サンプル片を切り出し、これらのサンプル片の X 線回折測定によって得られた X 線回折図を第 7 図に示す。

[実施例 2]

ポリエチレンテレフタレート樹脂から成る射出成形によるプリフォームの口部を適宜手段により結晶化（白化）させ、プリフォームをガラス転移点以上の 110℃に加熱した型温 25℃の一次金型に供給し（第 6 図：A-1 参照）、ストレッチロッドとプレスロッドによりプリフォームの底部を拘束した状態で一次金型内の途中まで延伸を行った。(第 6 図：A-2 参照)

そして、一次成形品の底部の延伸成形が行われる際に上記拘束を開放し、プリフォーム内に加圧エアーを吹き込み、一次金型で延伸倍率が縦 2.7 倍、横 3.4 倍、面積 9.2 倍の二軸延伸ブロー成形を行い、最終の二軸延伸ポリエステル容器よりも大きい口部径 28 mm、胴径 85 mm、高さ 230 mm の一次成形品とした。(第 6 図：A-3 参照)

次に、上記一次成形品を加熱オーブンで表面温度が 170～190℃となるように加熱収縮させて、口部径 28 mm、胴径 69 mm、高さ 186 mm の二次成形品とした。

次いで、この二次成形品を、型温が 155℃の二次金型で縦 1.1 倍、横 1.2 倍、面積 1.3 倍の二軸延伸ブロー成形を行い、口部を除く胴部及び底部を 2 秒間ヒートセットし、口部径 28 mm、胴径 72 mm、高さ 190 mm のボトル形状の二軸延伸ポリエステル容器とした。

尚、二次金型からポリエステル容器を取り出す際に、上記容器内に 25℃のエアーを 1 秒間ブローするクーリングブローを行った。

この二軸延伸ポリエステルの容器の底部中心部、及び底部中心からサンプル片の中心が 15 mm 離れた位置で、一辺が 5 mm の正方形サンプル片を切り出し、これらのサンプル片の X 線回折測定によって得られた X 線回折図を第 8 図に示す。

[比較例 1]

実施例 1 において、一次金型による一次延伸ブロー成形時に、一次成形品の底部の延伸成形を、ストレッチロッドによってプリフォームの底部を拘束した状態で行った以外は、実施例 1 と同様にして広口瓶状の二軸延伸ポリエステル容器

とした。

この二軸延伸ポリエステル容器の底部中心部、及び底部中心からサンプル片の中心が 16 mm 離れた位置で、一辺が 5 mm の正方形サンプル片を切り出し、これらのサンプル片の X 線回折測定によって得られた X 線回折図を第 9 図に示す。

[比較例 2]

実施例 2 において、一次金型による一次延伸ブロー成形時に、一次成形品の底部の延伸成形を、ストレッチロッド及びプレスロッドによってプリフォームの底部を拘束した状態で行った以外は、実施例 2 と同様にしてボトル形状の二軸延伸ポリエステル容器とした。

この二軸延伸ポリエステル容器の底部中心部、及び底部中心からサンプル片の中心が 15 mm 離れた位置で、一辺が 5 mm の正方形サンプル片を切り出し、これらのサンプル片の X 線回折測定によって得られた X 線回折図を第 10 図に示す。

これらの実施例及び比較例によって得られたポリエステル容器から切り出したサンプル片について、次のようにして X 線回折測定を行なった結果を表 1 に示す。

[X 線回折測定]

各実施例及び比較例で得られた二軸延伸ポリエステルの底部中心部、及び底部中心部近傍から、切り出した一辺が約 5 mm の正方形サンプル片の X 軸方向における延伸配向状態を、X 線回折測定器（理学電気（株）社製）（回折角 = 2θ ）で測定した。

次いで、同サンプル片を 90° 回転させ、Y 軸方向における延伸配向状態を確認するため、同様に回折角 2θ で測定した。

そして、配向パラメーター (BO) を次式により算出した。

$$\text{配向パラメーター (BO)} = I_x / I_y \cdots (1)$$

(ここで、 I_x は X 方向の X 線回折測定を行った時の回折角 $2\theta = 15 \sim 30^{\circ}$ 付近での回折強度を表し、 I_y は I_x と直交する方向の X 線回折測定を行った時の回折角 $2\theta = 15 \sim 30^{\circ}$ 付近での回折強度を表す)

表 1

	底部中心部				底部中心部近傍			
	ピーク の位置	I_x	I_x	BO	ピーク の位置	I_x	I_y	BO
実施例 1	16°	1489	2114	0.7	16°	2016	1811	1.1
実施例 2	16°	2068	2047	1.0	16°	2511	1569	1.6
比較例 1	無し	—	—	—	16°	2434	667	3.6
比較例 2	無し	—	—	—	16°	2028	837	2.4

表 1 において、ピークの位置「 16° 」は $2\theta = 16^{\circ}$ 付近にピークが見られることを意味し、「無し」は $2\theta = 15 \sim 30^{\circ}$ 付近に明確なピークがないことを意味する。

また、 I_x 及び I_y の単位は (counts/mm) であり、BO は上記式

(1) で表される配向パラメーターである。

(ポリエステル容器の性状評価)

各実施例及び比較例で得られた二軸延伸ポリエステル容器において、実施例 1 及び比較例 1 のポリエステル容器には、95℃に加熱したベビーフード（おかゆ）を充填密封後、120℃30分のレトルト殺菌処理を行った。また、実施例 2 及び比較例 2 のポリエステル容器には、95℃に加熱した野菜ジュースを充填密封した。これらの内容物を充填密封した容器について、以下のようにして落下強度、ESC 耐性及び耐熱性を評価した。

[落下強度]

内容物を充填密封したポリエステル容器 100 本を、底部が下方となるようにして約 1.2 m の高さから各ポリエステル容器を 5 回落下させ、目視により底部中心部及び底部中心部近傍の割れの有無を確認した。

尚、本評価においては、落下 5 回以下で底部中心部及び底部中心部近傍に割れが発生しなければ良しとした。

[ESC 耐性]

内容物を充填密封したポリエステル容器 100 本を、48℃－100%RH 雰囲気下に二週間放置した後、底部が下方となるようにして約 1.2 m の高さから各ポリエステル容器を 5 回落下させ、目視により底部中心部及び底部中心部近傍における割れの有無を確認した。

尚、本評価においては、落下 3 回以下で底部中心部及び底部中心部近傍に割れが発生しなければ良しとした。

[耐熱性]

各実施例及び比較例で得られたポリエステル容器について、上記のようにして内容物を充填密封した後に、それぞれの容器の底部の変形、底部中心部及び底部中心部近傍の白化の有無を、目視により確認した。

これらの評価結果を、表 2 に示す。表 2 において、落下強度及び E S C 耐性の数字は、各 1 0 0 本のポリエステル容器について試験し、割れが生じた本数を意味する。

表 2

	落下強度	E S C 耐性	耐熱性 (底部変形・白化)
実施例 1	0	0	無し
実施例 2	0	0	無し
比較例 1	8	1 2	変形大中心部白化
比較例 2	4	7	中心部に変形と白化

産業上の利用可能性

本発明の二軸延伸ポリエステル容器によれば、底部が均一に十分に延伸、薄肉化され、落下強度、E S C 耐性に優れ、しかも軽量化可能な二軸延伸ポリエステル容器とすることができ、特に、高温の耐熱用途において優れた上記性能を発揮することができる。

また、本発明の二軸延伸ポリエステル容器の製造方法によれば、金型の底型

を複雑な形状とすることなく、底部が均一に十分に延伸、薄肉化され、落下強度、ESC耐性に優れた二軸延伸ポリエステル容器を、低コストで容易に製造することができる。

請 求 の 範 囲

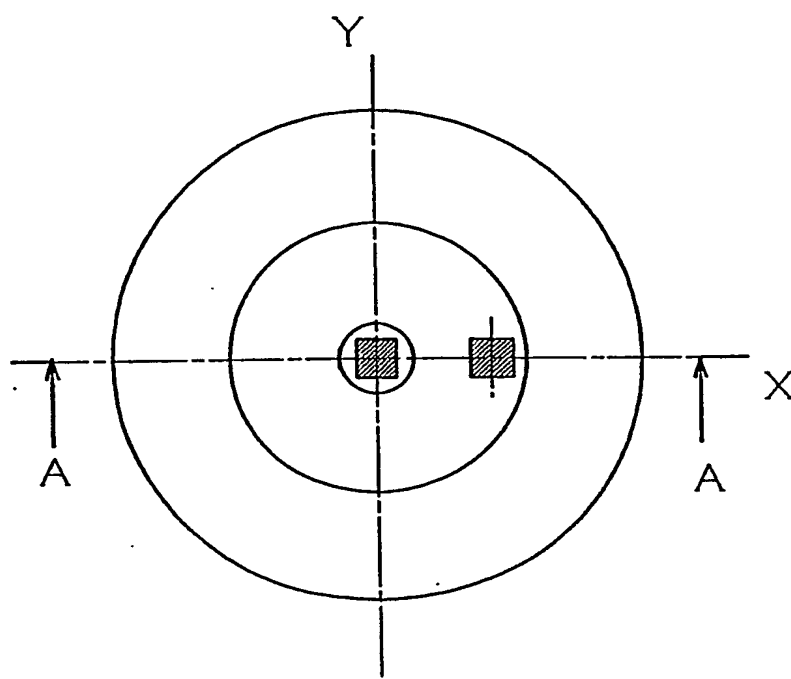
1. 二段延伸ブロー成形法による二軸延伸ポリエステル容器において、底部中心部及び底部中心部近傍のX線回折を行った時に、回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近に分子配向を示すピークを有し、且つ、次式(1)で表される配向パラメーター(BO)が、底部中心部及び底部中心部近傍において、いずれも $0.5 \leq BO \leq 2$ であることを特徴とする二軸延伸ポリエステル容器。

$$\text{配向パラメーター (BO)} = I_x / I_y \cdots (1)$$

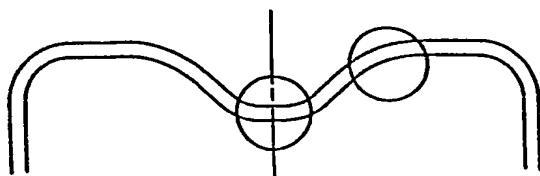
(ここで、 I_x はX方向のX線回折測定を行った時の回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近での回折強度を表し、 I_y は I_x と直交する方向のX線回折測定を行った時の回折角 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 付近での回折強度を表す)

2. ポリエステル樹脂から成るプリフォームを一次延伸ブロー成形して最終成形品よりも大きい一次成形品とし、上記一次成形品を熱収縮させて二次成形品とした後、上記二次成形品を二次延伸ブロー成形して最終成形品とする二軸延伸ポリエステル容器の製造方法において、上記一次成形品の底部の延伸成形が行われる際に、上記プリフォームの底部の拘束を開放し、一次延伸ブロー成形を行なうことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の二軸延伸ポリエステル容器の製造方法。

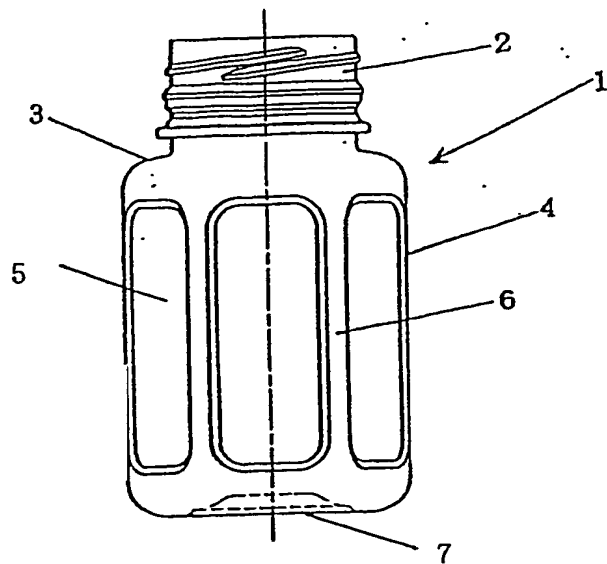
第 1 図



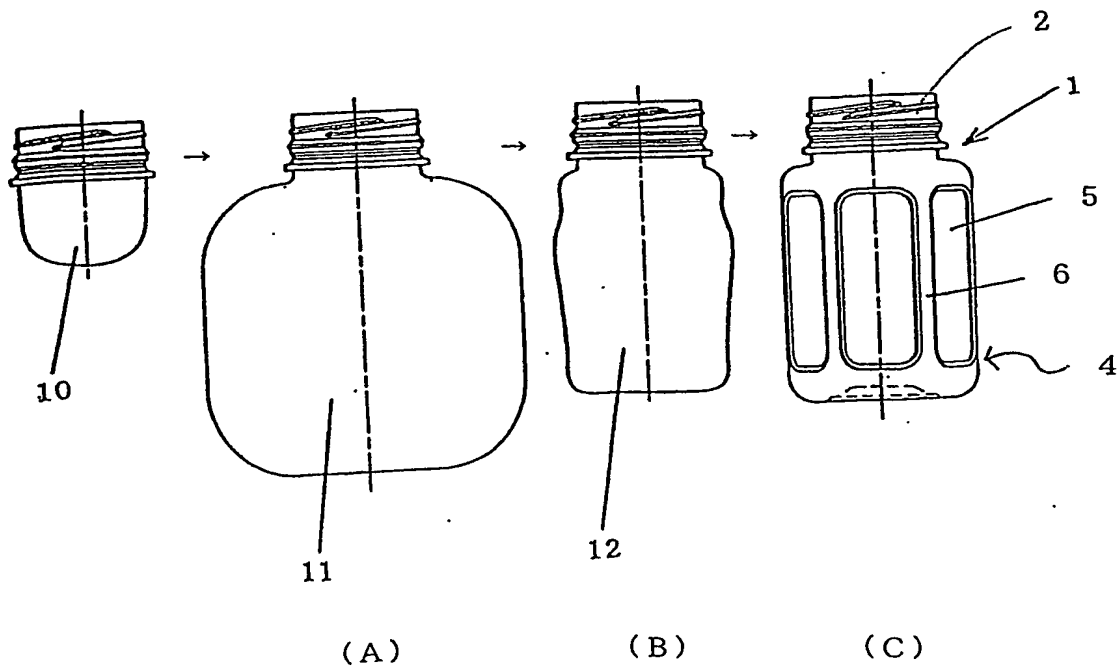
第 2 図



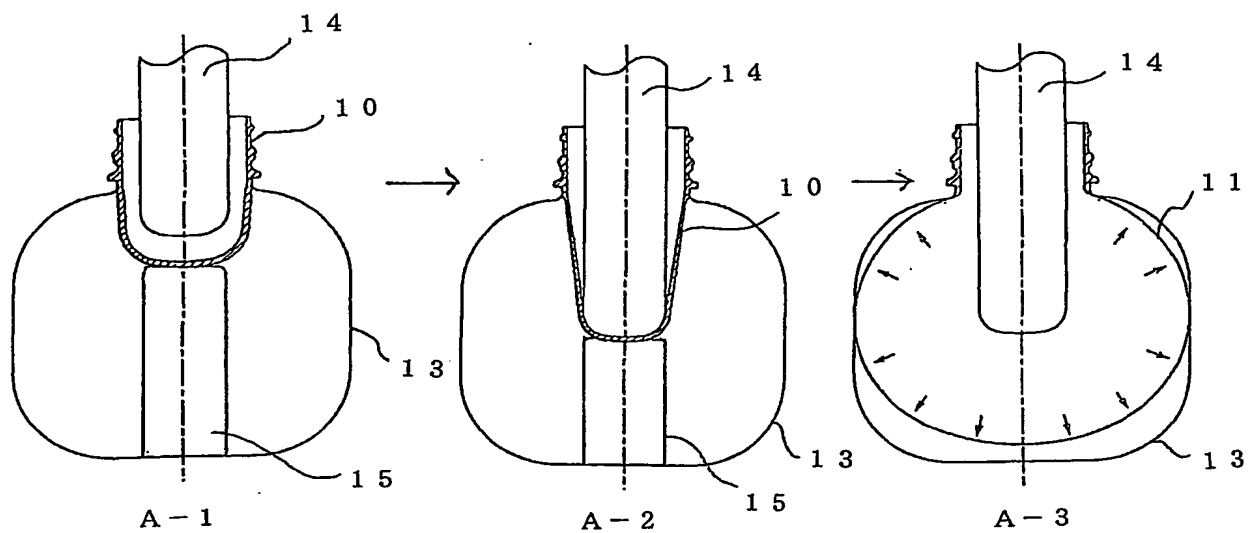
第 3 図



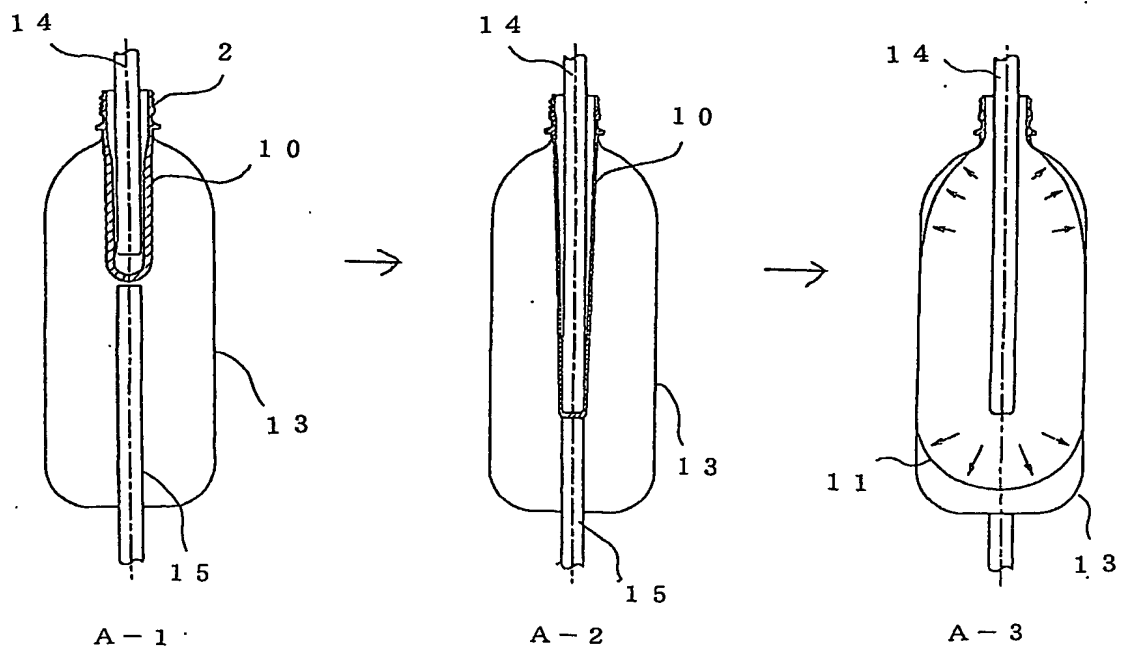
第 4 図



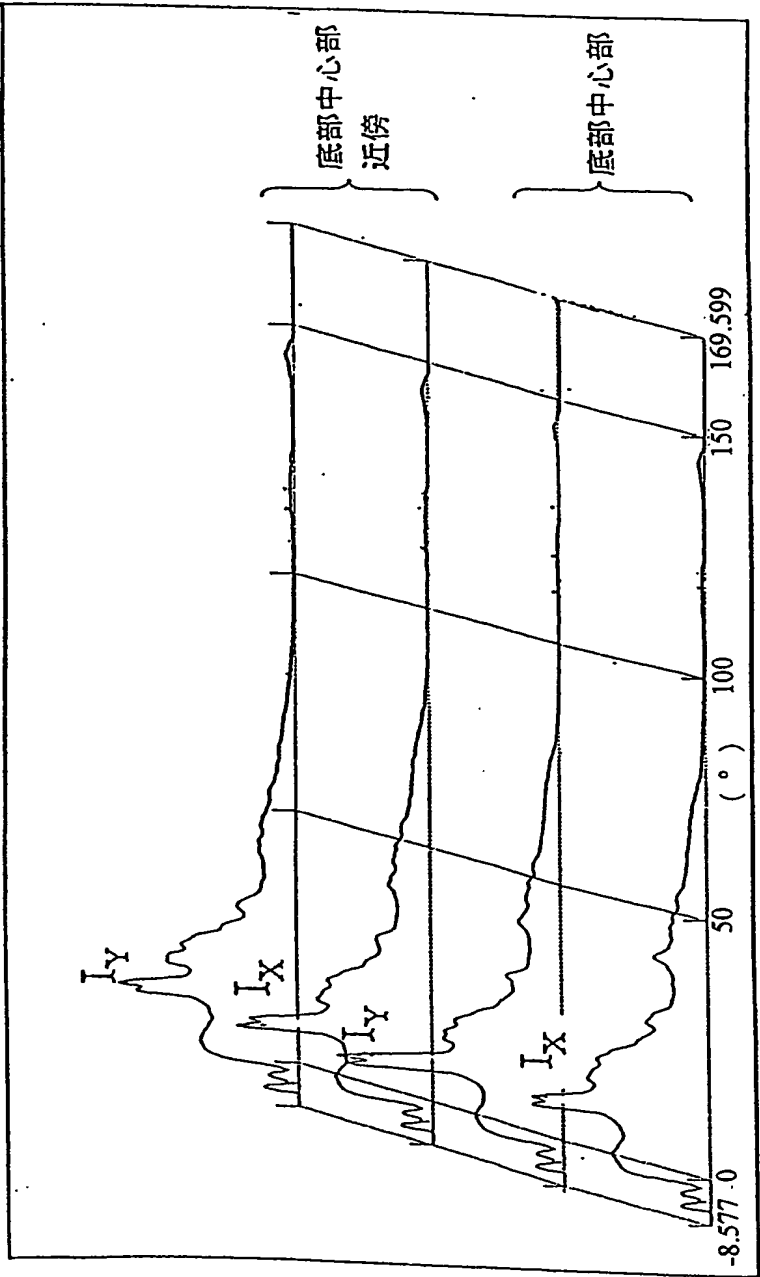
第 5 図



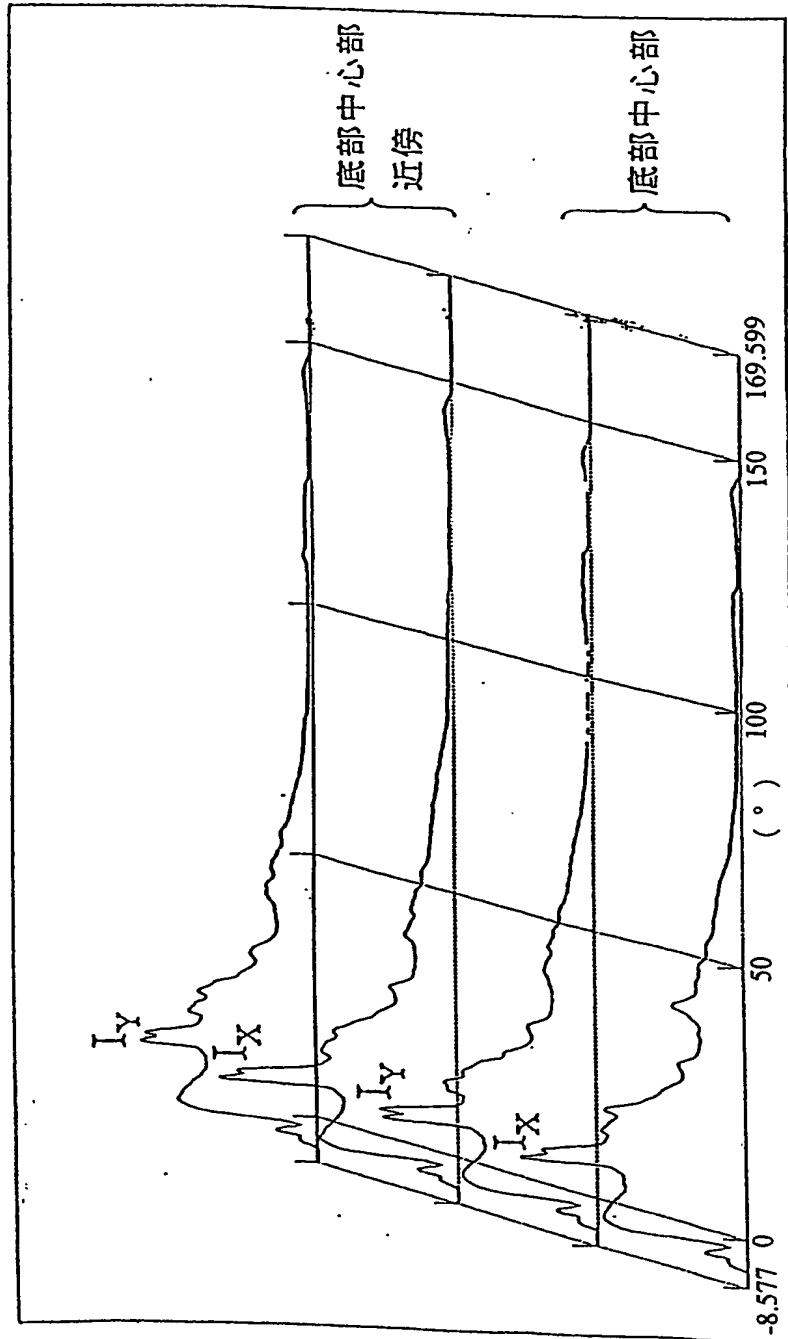
第 6 図



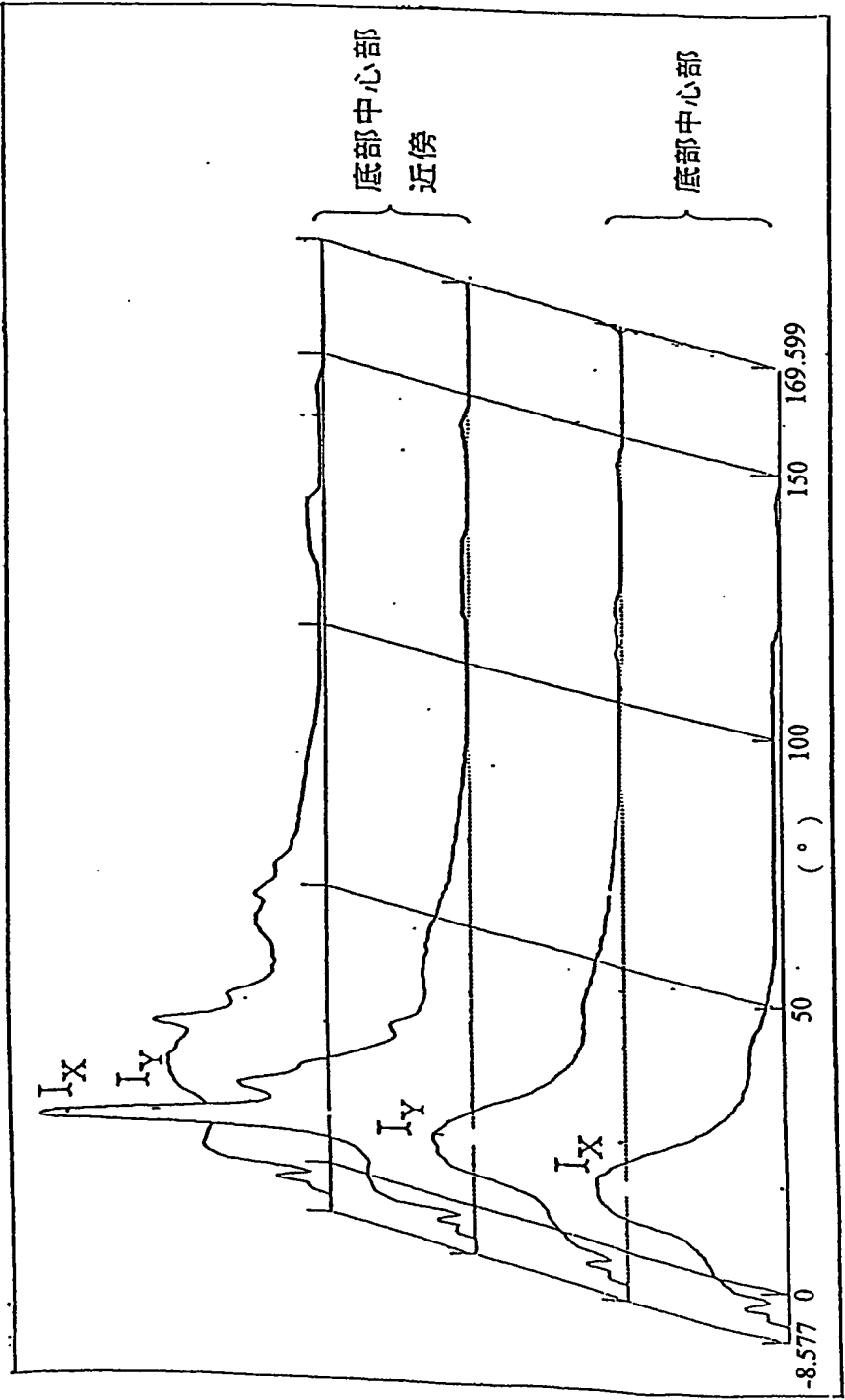
第 7 図



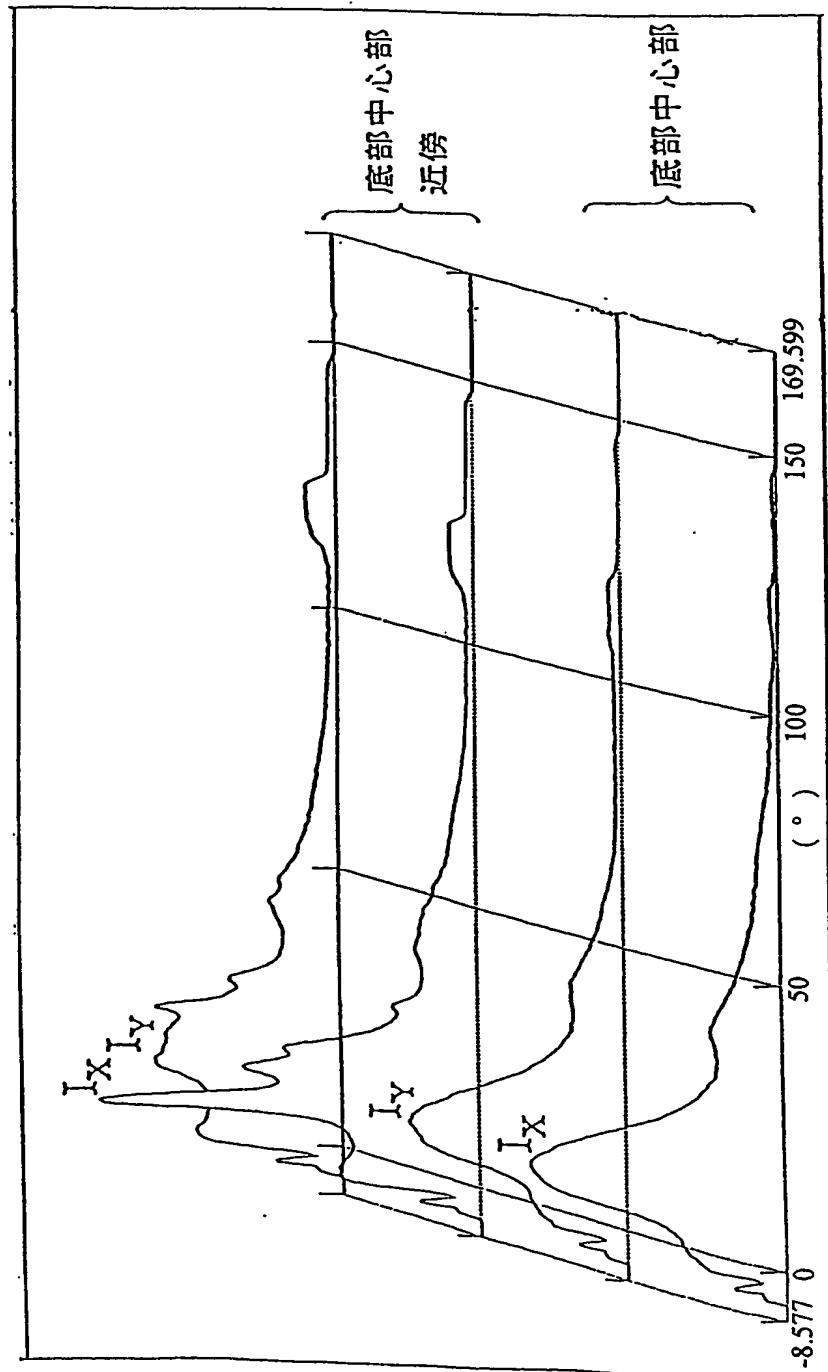
第 8 図



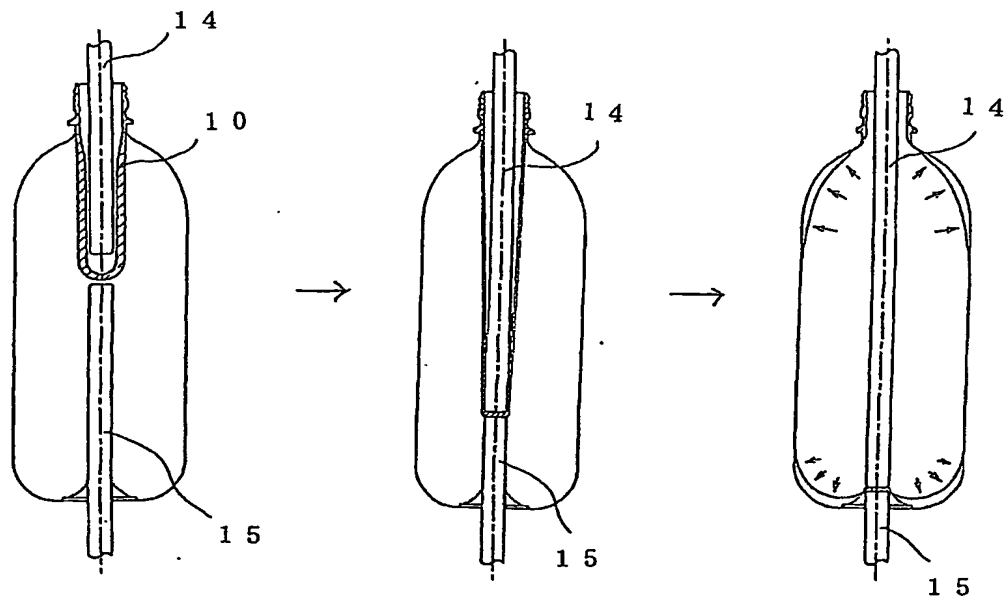
第 9 図



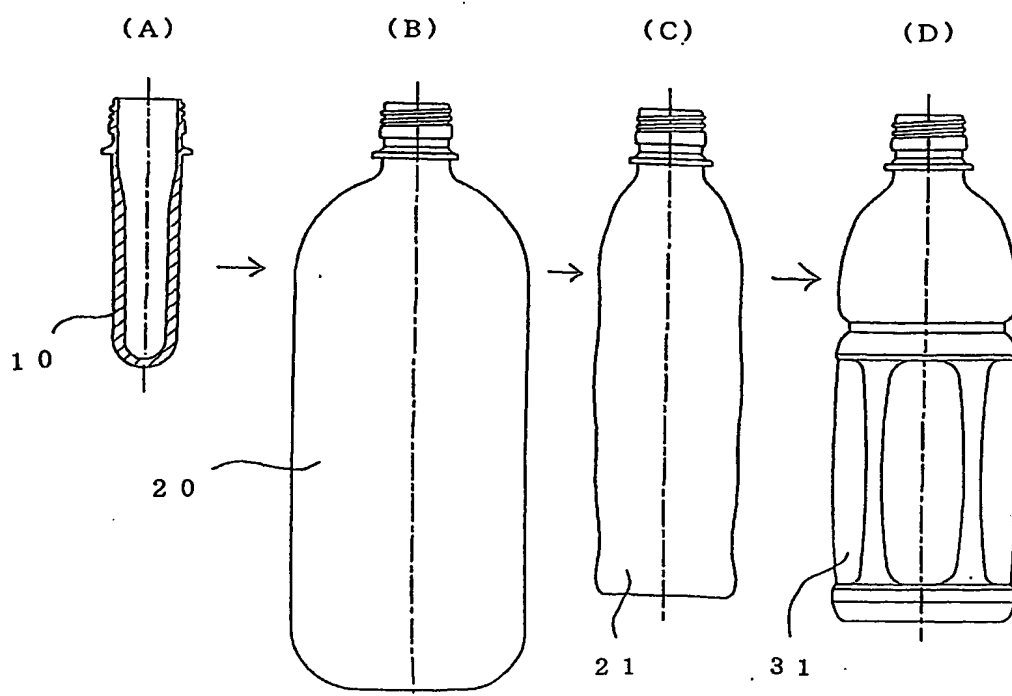
第 1 0 図



第 1 1 図



第 1 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/10432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B65D1/02, B29C49/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B65D1/00, 1/02, B29C49/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-200839 A (Yoshino Kogyosho Co., Ltd.), 10 August, 1993 (10.08.93), (Family: none)	1, 2
A	JP 11-348956 A (Hiroshi UENO), 21 December, 1999 (21.12.99), (Family: none)	1, 2
A	JP 2000-238734 A (Yotaro TSUTSUMI), 05 September, 2000 (05.09.00), & US 6349838 B1	1, 2
A	JP 7-304088 A (Akira KISHIMOTO), 21 November, 1995 (21.11.95), & EP 683029 A3 & US 5585065 A1	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 November, 2003 (13.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/10432

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-156933 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 20 June, 1995 (20.06.95), (Family: none)	1,2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B 65 D 1/02
B 29 C 49/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B 65 D 1/00, 1/02
B 29 C 49/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 5-200839 A (株式会社吉野工業所) 1993. 08. 10 (ファミリーなし)	1, 2
A	J P 11-348956 A (上野 博) 1999. 12. 21 (ファミリーなし)	1, 2
A	J P 2000-238734 A (堤 陽太郎) 2000. 09. 05 & US 6349838 B1	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田村 嘉章



3 N 8608

電話番号 03-3581-1101 内線 3360

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-304088 A (岸本 昭) 1995. 11. 21 & EP 683029 A3 & US 5585065 A1	1, 2
A	JP 7-156933 A (大日本印刷株式会社) 1995. 06. 20 (ファミリーなし)	1, 2